

Herausforderung

Schnelle und kostengünstige Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs über einen weiten Konzentrationsbereich in der Umweltanalytik (Boden, Sedimente, etc.)

Lösung

Vollautomatische Bestimmung mit dem multi EA 4000 unter Verwendung des Feststoffprobengebers FPG 48 und des automatischen TIC-Feststoffmoduls, beste Ergebnisse über einen weiten Anwendungsbereich

Zielpublikum

Auftrags und Umweltlabore, Staatliche Überwachungslabore

DIN EN 15936 Verfahren A – mit der Differenzmethode zu vertrauenswürdigen TOC-Ergebnissen in Böden und anderen Feststoffen

Einleitung

Kohlenstoff liegt in Böden und Sedimenten in unterschiedlichen Bindungsformen vor und wird sehr differenziert betrachtet. Eine genaue Bewertung der verschiedenen Verbindungen ist auf Grund der Vielfältigkeit sehr aufwendig und bedarf komplexer Trenn- und Analysetechnik. Die Summenparameter des Kohlenstoffs bieten für Überwachungslabore eine schnelle und kostengünstige Möglichkeit zur Bewertung der Qualität des Bodens, ohne die einzelne Komponenten zu bezeichnen.

Der im Boden enthaltene Gesamtkohlenstoff (TC, total carbon) unterteilt sich in weitere Parameter:

- Der anorganische Kohlenstoff (TIC, total inorganic carbon), hauptsächlich in Form von Carbonat und Hydrogencarbonat, ist ein natürlicher Bestandteil des Bodens, kann aber auch aus künstlichen Zusätzen und anderen Quellen stammen.

- Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) entsteht hauptsächlich durch organische Stoffe aus natürlichen Quellen (Pflanzen, Tiere, mikrobielle Abbauprozesse), aber auch vom Menschen verursachte Verunreinigungen sowie industrielle und landwirtschaftliche Prozesse (z.B. Ölrückstände, Abfälle, Überdüngung) tragen zum TOC bei. Sein Gehalt wird durch Erosion, biologische Zersetzung (z.B. durch Bakterien) und Landwirtschaft beeinflusst. Der TOC hat Einfluss auf die Bodeneigenschaften, wie beispielsweise Farbe, Fruchtbarkeit oder Toxizität. Dies macht ihn in der Landwirtschaft, im Umweltschutz, in der Abfallwirtschaft und auf Deponien zu einem wichtigen Parameter, der regelmäßig überwacht werden muss.

Eine Trennung dieser beiden Parameter, TOC und TIC, ist dabei sehr wichtig, darüber ist es möglich, Abschätzungen zu Deponiefähigkeit, der Kohlenstoffspeicherkapazität (carbon sequestration) und zur allgemeinen Bodenqualität

zu machen. Zu diesem Zweck haben sich Techniken der Elementaranalyse bewährt, die auf einer vollständigen Hochtemperaturverbrennung aller Probenbestandteile, gefolgt von einer Detektion des gebildeten CO₂ mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) (z.B. nach DIN EN 15936^[1]) beruhen.

Je nach Art des Bodens und seines TOC/TIC-Verhältnisses stehen zwei verschiedene TOC-Bestimmungsverfahren zur Verfügung. Das direkte Verfahren B wird bei niedrigem TOC, im Vergleich zum TIC, angewendet (ca. TIC > 5 x TOC). Es erfordert eine umfangreiche Probenvorbereitung, um den

störenden TIC vollständig zu entfernen (nasschemischer Säureaufschluss und Trocknung der behandelten Proben). Diese Methode ist außerdem schwer zu automatisieren und wirkt sich negativ auf die Hardware des Analysegeräts in Bezug auf Verbrauchsmaterial und Wartung aus. Daher ist die Differenzmethode (indirektes Verfahren A) vorzuziehen, wann immer ein besseres Verhältnis des TOC-Gehaltes im Vergleich zum TIC vorliegt. Diese Methode erfordert zur Ermittlung des Ergebnisses zwei Analysen (TC- und TIC-Bestimmung). Dennoch ist die zusätzliche Messzeit im Vergleich zum Probenvorbereitungsaufwand bei der direkten Bestimmung zu vernachlässigen.

Material und Methoden

Proben und Probenvorbereitung

Neben internen Standardmaterialien und normativ vorgegebenen Kontrollmischungen wurden acht zertifizierte Referenzmaterialien (Certified Reference Material, CRM) mit angegebenen Referenz- oder informativen Werten untersucht. Alle Proben waren fein aufgemahlene, trockene Pulver und wurden direkt analysiert. Es war keine weitere Probenvorbereitung nötig.

Kalibrierung

Der multi EA 4000 wurde vor der Analyse kalibriert. Für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC) wurde reines CaCO₃ (12 % C) und Verdünnungen von CaCO₃ in Al₂O₃

(1,2 %) verwendet. Für die Bestimmung des TIC wurde zudem eine Verdünnung mit 0,12 % C eingesetzt. Um einen breiten Konzentrationsbereich abzudecken, wurde jeweils die Menge des verwendeten Kalibrierstandards variiert (Kalibriermodell: konstante Konzentration – variable Menge). Die daraus resultierenden Kalibrierungen eignen sich für die Auswertung der verschiedenen Kohlenstoffparameter (TC, TIC) in anorganischen oder überwiegend anorganischen Probenmatrices wie Böden und Sedimenten in einem weitem Konzentrationsbereich. Die Qualität der Kalibrierungen wurde mit Standards überprüft. Die exemplarischen Kalibrierkurven für die TIC- und TC-Bestimmung sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1: Kalibrierung der verschiedenen Kohlenstoffparameter.

Parameter	Standard	Gehalt C (%)	Einwaage (mg)	Kalibrierter Bereich (µg C)
TIC	CaCO ₃ in Al ₂ O ₃	0,12	14–265	18–310
TIC	CaCO ₃ in Al ₂ O ₃	1,2	17–228	200–2850
TIC	CaCO ₃	12	13–49	1600–6000
TC	CaCO ₃ in Al ₂ O ₃	1,2	38–330	450–3950
TC	CaCO ₃	12	16–131	1900–15500

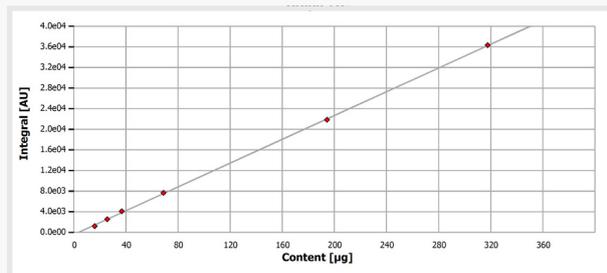


Abb. 1: TIC-Kalibrierung mit 0,12 % C Standard

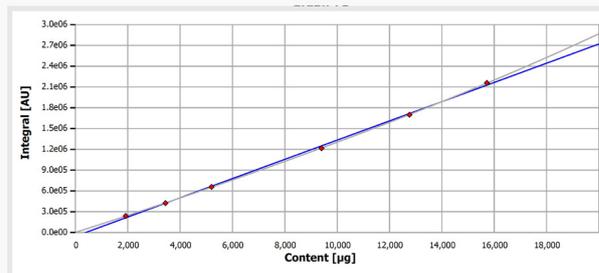


Abb. 2: TC Kalibrierung mit 12 % C Standard

Geräteparameter

Die Bodenproben wurden mit dem Elementaranalysator multi EA 4000 C analysiert, der mit dem TIC-Feststoffmodul „automatic“ ausgestattet war. Die Probenzuführung wurde mit dem Feststoffprobengeber FPG 48 ausgeführt. Diese Konfiguration ermöglicht die vollautomatische Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffparameter (TC, TIC, TOC). Die TOC-Bestimmung erfolgte nach DIN EN 15936, Verfahren A. Hier wird der TOC nicht direkt gemessen, sondern als Differenz von TC und TIC berechnet.

Für jede Analyse wurden zwei Teilmengen der gleichen Probe in zwei Probenschiffchen eingewogen. Das erste Probenschiffchen wurde im Reaktor des TIC-Moduls automatisch mit 40 %-iger H_3PO_4 angesäuert und das aus den Carbonaten freigesetzte CO_2 als TIC direkt gemessen. Das zweite Schiffchen wurde direkt in den Widerstandsofen

eingeführt. Darin wurden alle Kohlenstoffverbindungen bei 1200 Grad Celsius in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt und aus dem freigesetzten CO_2 der TC bestimmt. In beiden Messungen wurde zuerst das Messgas getrocknet und gereinigt und das freigesetzte CO_2 dann mit dem Weitbereichs-NDIR-Detektor detektiert. Die TOC-Berechnung erfolgte automatisch, durch die multiWin Software.

Methodenparameter

Es wurden Standardmethodeeinstellungen aus der Methodenbibliothek verwendet. Die Parametereinstellungen für den Verbrennungs- und Aufschlussprozess sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Auswerteparameter für die Detektion von Kohlenstoff sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Prozessparameter für die TC/TIC-Bestimmung

Parameter	Einstellung
Temperatur	1200 °C
Probenzufuhrprogramm	TOC_IC/OC_inorg
O ₂ -Fluss	2,5 l/min
Säuremenge	2 (=800 µl)

Tabelle 3: Parameter zur CO₂-Detektion.

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	600 s
Stabilität	3
Start	0,12
Schwellenwert	5

Ergebnisse und Diskussion

Die in Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse der Bodenproben und Teststandards stellen den Durchschnitt von drei Wiederholungsanalysen dar. Typische Messkurven sind in den Abbildungen 4 bis 7 gezeigt

Tabelle 4: Ergebnisse der TOC-Differenzbestimmung

	TIC ± SD (%)		TC ± SD (%)		TOC Differenz
CaCO ₃ 12 % C	11,51	± 0,13	11,61	± 0,02	
CaCO ₃ 1,2 % C	1,16	± 0,00	1,28	± 0,03	
CaCO ₃ 0,12 % C	0,13	± 0,00	0,14	± 0,00	
DC73326	1,71	± 0,02	2,02	± 0,03	0,31
GSS-3	0,005	± 0,001	0,57	± 0,01	0,56
DC73319	0,31	± 0,02	2,10	± 0,00	1,79
Nutrients in Sand	0,003	± 0,00	0,56	± 0,01	0,55
Clean Sand	0,54	± 0,01	1,76	± 0,05	1,22
B2188	0,92	± 0,01	4,55	± 0,04	3,64
B2186	0,04	± 0,02	2,63	± 0,02	2,59
B2176	0,41	± 0,06	15,04	± 0,13	14,64
Kontrollmischung A	4,97	± 0,03	10,04	± 0,31	5,07

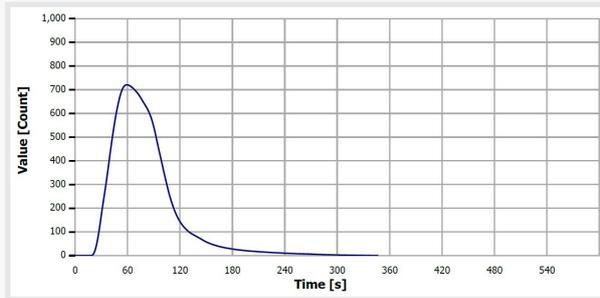


Abb. 3: TIC-Messkurve für Probe DC73326

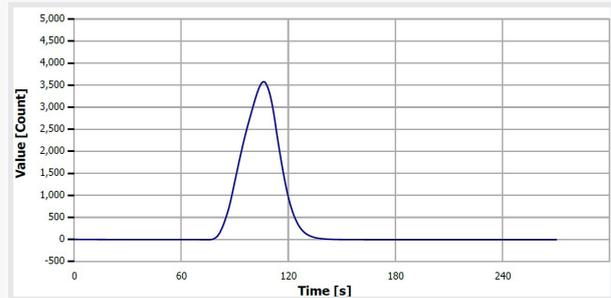


Abb. 4: TC-Messkurve für Probe DC73326

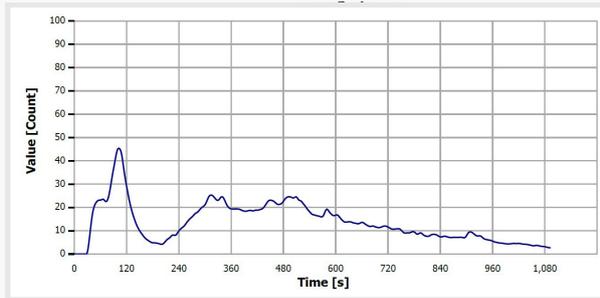


Abb. 5: TIC-Messkurve für Probe B2176

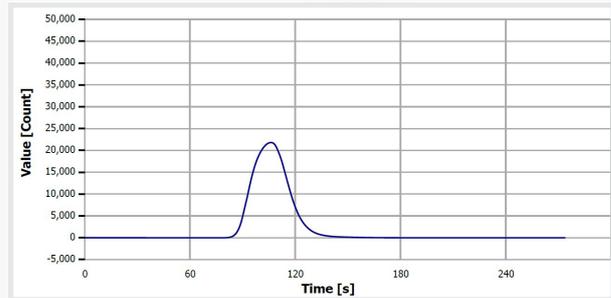


Abb. 6: TIC-Messkurve für Probe B2176

An den sehr guten Reproduzierbarkeiten und geringen Standardabweichungen wird die Qualität der Analytik sehr deutlich. In Tabelle 5 sind die von den Herstellern angegebenen Referenz- und Informationswerte den erzielten Ergebnissen gegenübergestellt. Daraus wird ersichtlich, dass diese sehr gut übereinstimmen und eine zuverlässige Analytik nach DIN EN 15936 belegt ist. Die Bezugsquellen der Standards sind am Ende des Dokuments in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 5: Vergleich der Messwerte der TOC-Differenzbestimmung mittels des multi EA 4000 und den angegebenen Referenzwerten

	TIC (%)		TC (%)		TOC (%)	
	Messung	Referenzwert	Messung	Referenzwert	Messung	Referenzwert
DC73326	1,71	1,63*	2,02	1,91 ± 0,07	0,31	0,31*
GSS-3	0,005	0,13*	0,57	0,55 ± 0,05	0,56	0,51 ± 0,03
DC73319	0,31	0,306 ± 0,025	2,10	2,11 ± 0,19	1,79	1,80 ± 0,16
Nutrient in Sand	0,003	n.a.	0,56	n.a.	0,55	0,57 ± 0,07
Clean Sand	0,54	0,55	1,76	1,77	1,22	n.a.
B2188	0,92	0,95	4,55	4,64 + 0,77	3,64	3,69
B2186	0,04	0,08*	2,63	2,75 + 0,12	2,59	2,67*
B2176	0,41	0,38*	15,04	15,95 + 0,30	14,64	15,57*
Kontrollmischung A	4,97	5,00	10,04	10,00	5,07	5,00

* Nur Informationswert

Zusammenfassung

Der multi EA 4000 C ermöglicht die schnelle und effiziente Bestimmung des TOC im Differenzverfahren nach DIN EN 15936 in Boden- und Sedimentproben. Die Analyse kann vollautomatisch mit dem Feststoffprobengeber FPG 48 durchgeführt werden. Die Konfiguration des Systems ist in Tabelle 6 dargestellt.

Dank der flexiblen Software kann bei Bedarf auch Differenz- und Direktmethode in einer Analysesequenz frei kombiniert werden. Die Differenzmethode ist wegen der geringeren Belastung der Verbrauchsmaterialien (Trockner, Filter, Verbrennungsrohr) aber zu bevorzugen, wenn es keine Einschränkungen durch die Matrix gibt. Für das vorliegende Set an Böden war dies nicht notwendig.

Die hohe maximale Probenmenge von bis zu 3 g (abhängig von der spezifischen Dichte) ermöglicht beste Ergebnisse auch bei der Spurenanalyse oder für inhomogenere Probenmaterialien. Zusätzlich kann der multi EA 4000 mit Pyrolyse-Option zur Bestimmung des elementarem Kohlenstoffs (EC) nach dem Pyrolyseverfahren verwendet werden. Eine Erweiterung mit optionalen Detektoren für die Schwefel- und Chlorbestimmung ist jederzeit möglich, wodurch sich die Anwendungsmöglichkeiten des multi EA 4000 entsprechend erweitern lassen.



Abb. 7: multi EA 4000 C mit automatischem TIC Feststoffmodul und Autosampler FPG 48

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 6: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 4000 C*	450-126.564	Elementaranalysator zur C-Bestimmung in Feststoffen
Festprobengeber FPG 48	450-126.574	Zur automatischen Zuführung von bis zu 48 festen und pastösen Proben
TIC-Feststoffmodul "automatic"	450-126.576	Zur automatischen Bestimmung des TIC (TOC nach Differenzmethode)

* multi EA 4000 C mit Pyrolyseoption (402-126.568) kann alternativ verwendet werden, wenn weitere Parameter von Interesse sind, z.B. EC-Bestimmung

Tabelle 7: Liste der Referenzmaterialien

ID	Referenz	
DC73326	NCS certified Reference Material Soil	NCS DC73319 (GBW07401)
GSS-3	Geochemical Standard Reference Soil IGGE RIMA	GSS - 3 (550221) GBW – 07403
DC73319	NCS certified Reference Material Soil	NCS DC73326 (GBW07408)
Nutrient in Sand	Sigma-Aldrich, CRM, Nutrients - Sand	CRM092-100G (Lot # LRAA7716)
Clean Sand	Sigma-Aldrich, CRM, Clean Sediment #2	CLNSED2-100G (Lot # LRAA9874)
B2188	Elemental Microanalysis, Soil Standard Chalky	B2188 (Certificate No 326156)
B2186	Elemental Microanalysis, Soil Standard Loamy	B2186 (Certificate No 133505)
B2176	Elemental Microanalysis, Soil Standard Peaty	B2176 (Certificate No 133519)
Kontrollmischung A	Nach DIN EN 15936	44,13 g Na ₂ CO ₃ + 18,83 g Na ₄ -EDTA x 4 H ₂ O + 37,04 g Al ₂ O ₃

Referenzen

[1] EN 15936:2022 Soil, waste, treated biowaste and sludge - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: Stje

de · 09/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG

Bild S.1 ©: Unsplash/paul mocan